

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年8月18日(18.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/075535 A1

(51)国際特許分類⁷: C08G 61/00, H01B 1/06, H01M 8/02

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/001865

(22)国際出願日: 2005年2月2日(02.02.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-029040 2004年2月5日(05.02.2004) JP
特願2004-150075 2004年5月20日(20.05.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小野寺徹(ON-ODERA, Toru) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日2-40-1-207 Ibaraki (JP). 大内一栄(OHUCHI, Kazuei) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保2-13-10-104 Ibaraki (JP). 佐々木繁(SASAKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒3003261 茨城県つくば市花畑3-3-4-305 Ibaraki (JP).

(74)代理人: 榎本雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1 (54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND

(54)発明の名称: 高分子化合物の製造方法

(57)Abstract: A method for polymerizing a monomer represented by the formula (1) or copolymerizing a monomer represented by the formula (1) and a monomer represented by the formula (2) in the co-presence of a condensation agent comprising a transition metal complex, to thereby produce a polymer compound represented by the formula (3): X¹-Ar¹-X² (1) X³-Ar²-X⁴ (2) -(Ar¹)q-(Ar²)r- (3) [X¹, X², X³ and X⁴ represent groups separating in the condensation, Ar¹ represents a two-valent aromatic group having at least a sulfonic acid or a sulfonic acid via a connecting group as a substituent, q represents a positive number, r represents 0 or a positive number, and the sum of q and r is 300 or more], characterized in that the above condensation agent and the above monomer are mixed at a temperature of 45°C or higher. The above method allows the production of a polymer compound which exhibits excellent fuel cell characteristics and has a high molecular weight.

[続葉有]

WO 2005/075535 A1



(57) 要約:

遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、式（1）で示される単量体を重合させる又は式（1）で示される単量体と式（2）で示される単量体とを共重合させることにより、式（3）で示される高分子化合物を製造するに当り、前記縮合剤と前記単量体とを45°C以上の温度で混合させることを特徴とする式（3）で示される高分子化合物の製造方法を提供する。



(X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は縮合時に脱離する基を、 Ar^1 は置換基として、少なくともスルホン酸又は連結基を介したスルホン酸を有する2価の芳香族基を表す。 q は、正の数を、 r は0又は正の数を表し、 q と r の和は300以上である。) 本発明の製造方法により燃料電池特性に優れた分子量の高い高分子化合物が得られる。

明細書

高分子化合物の製造方法

5 技術分野

本発明は、高分子化合物、なかでも燃料電池用として好適に用いられる高分子化合物の製造方法に関する。

背景技術

10 一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、プロトン伝導性を有する高分子化合物、すなわち高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとする、側鎖に超強酸としてのパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである脂肪族系高分子化合物を有効成分とする高分子電
15 解質が、燃料電池用の膜材料、イオン交換成分として用いた場合に発電特性が優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの種の高分子電解質は非常に高価であること、耐熱性が低いことなどの問題が指摘されている。

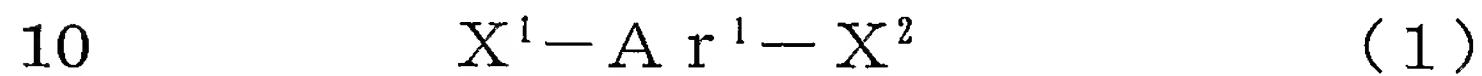
一方、耐熱性が改善された高分子電解質として、スルホン酸を有するポリフエニレンが知られており、本発明者等はその製造方法として、0～250℃程度の温度、遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、单量体として、ジハロゲノ芳香族スルホン酸類を用いこれを重合させる、又は单量体として、ジハロゲノ芳香族スルホン酸類とジハロゲノ芳香族類とを用い、これを共重合させる方法を提案している（特開2003-238665号公報）。

しかしながら、上記方法によって得られた高分子化合物は、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤成等の点において充分満足し得るものではなく、この点のより向上した高分子化合物を与える高分子化合物の製造方法が求められていた。

発明の開示

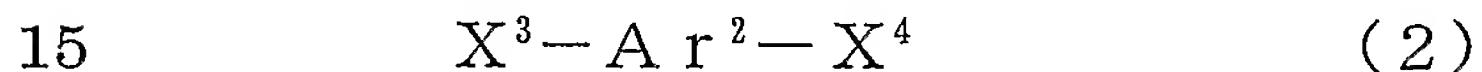
本発明者らは、遷移金属錯体からなる縮合剤を用いる上記の重合方法について更に検討を重ねた結果、該縮合剤と单量体とを混合させる温度が重要であり、45°C以上という特定の温度で混合させることにより、分子量の高い高分子化合物が得られること、この方法によって得られた高分子化合物は、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤性等に優れること等を見出すとともに、さらに種々の検討を加え本発明を完成した。

すなわち本発明は、下式（1）で示される単量体を遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に重合する単独重合体の製造方法、

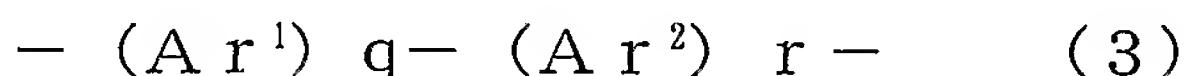


(式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。 $A r^1$ は、置換基として、少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介してスルホン酸もしくはその塩を有する 2 価の芳香族基を表す。)、

または上式（1）で示される单量体と式（2）



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A r^2$ は置換基を有してもよい2価の芳香族基を表す。)で示される单量体とを該縮合剤の共存下に共重合する式(3)で示される共重合体の製造方法であって、



20 (式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は前記と同じ意味を表し、qは、正の数を、rは0又は正の数を表し、qとrの和は300以上である。)

前記縮合剤と前記単量体とを45℃以上の温度で混合させる高分子化合物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、〔2〕縮合剤が遷移金属錯体であり、〔3〕遷移金属錯体
25 がゼロ価遷移金属錯体であり、〔4〕ゼロ価遷移金属錯体がゼロ価ニッケル錯
体、ゼロ価パラジウム錯体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とす
る高分子化合物の製造方法、〔5〕ゼロ価ニッケル錯体が、ビス（1、5-シ

クロオクタジエン) ニッケル(0) であることを特徴とする上記 [4] の製造方法、[6] さらに配位子として、2, 2'-ビピリジルを共存させる上記 [1] ~ [5] いずれかの製造方法を提供するものである。

さらに、本発明は、[7] 上記 [1] ~ [6] のいずれかの方法で製造された高分子化合物、[8] 上記式 (3) で示され、ポリスチレン換算の数平均分子量が 5×10^4 以上である高分子化合物、[9] イオン交換容量が、0.8 meq/g 以上であることを特徴とする上記 [7] または上記 [8] の高分子化合物、[10] 上記 [7] ~ 上記 [9] の高分子化合物を有効成分とする高分子電解質、[11] 上記 [10] の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜、[12] 上記 [10] の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物、[13] および [14] 上記 [11] の高分子電解質膜および／または上記 [12] の触媒組成物を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池等を提供するものである。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

式 (1) の単量体における X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。

ここで縮合時に脱離する基としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、单量体としての入手、合成の容易さから塩素原子、臭素原子が好ましい。

また A^{r^1} は、置換基として少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介したスルホン酸もしくはその塩を有する 2 倍の芳香族基を表す。

ここで、2 倍の芳香族基としては、フェニレン、ナフチレン、フルオレンジイルなどの炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ芳香族基などが挙げられるが、好ましくは、炭化水

素系芳香族基である。

連結基を介したスルホン酸もしくはその塩としては、例えば炭素数1～6程度の低級アルキレン、炭素数1～6程度の低級オキシアルキレン、フェニレン、ナフチレンなどのアリーレン、メチレンフェニレン、ジメチレンフェニレンなどのアラルキレン、キシリレンなどのアルキレンフェニレンアルキレン、炭素数1～7程度のカルボニルアルキレン、炭素数7～20程度のカルボニルアリーレン等の連結基を介したスルホン酸もしくはその塩が挙げられる。

またスルホン酸の塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属塩、アンモニア、メチルアミン等のアンモニウム塩等が挙げられる。燃料電池用高分子電解質膜として用いる場合は、遊離の状態であるスルホン酸であることが好ましい。

A_r¹は、スルホン酸、その塩、連結基を介したスルホン酸、その塩の他に、更に、重合反応に関与しない置換基を有していても良く、その例としては、置換基を有しても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有しても良い炭素数6～18のアリール基、置換基を有しても良い炭素数6～18のアリールオキシ基または置換基を有しても良い炭素数2～20のアシル基、フッ素原子が挙げられる。

ここで、炭素数1～10のアルキル基の例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシルがあげられ、これらの基はさらに、フッ素原子、ニトリル基、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシ等を置換基として有していてもよい。

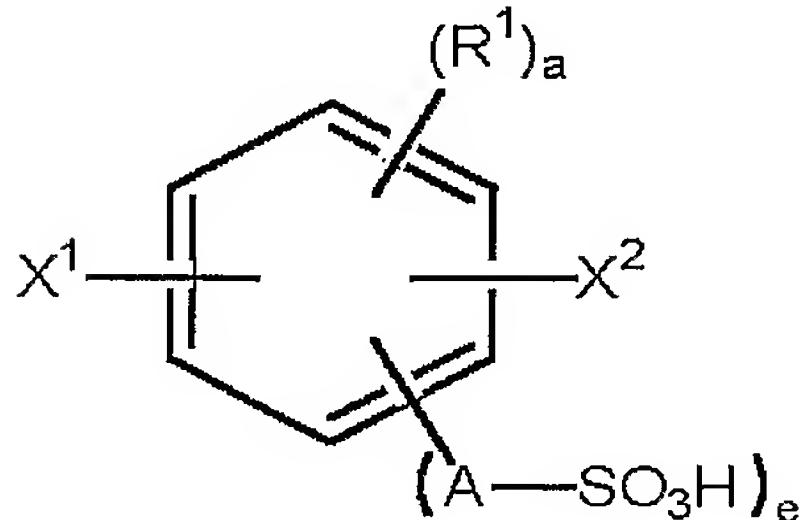
また炭素数1～10のアルコキシ基の例としては例えばメトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、

2, 2-ジメチルプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、n-ヘキシリオキシ、シクロヘキシリオキシ、2-メチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシリオキシがあげられ、これらの基はさらにフッ素原子、ニトリル基、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシ等を置換基として有していてもよい。

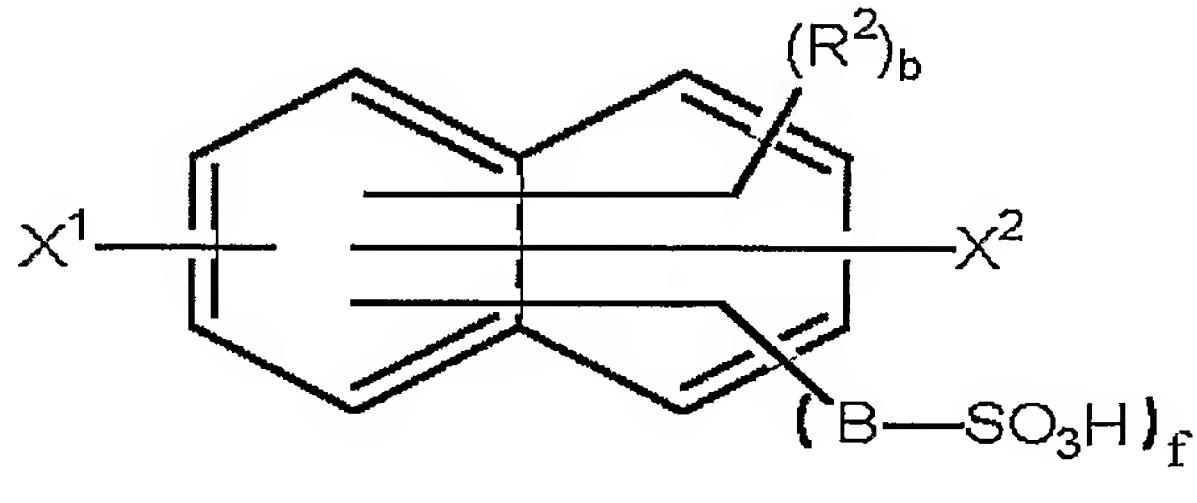
炭素数6～18のアリール基の例としては、例えばフェニル、ナフチル、これらの基はさらにフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシ等を置換基として有してもよく炭素数6～18のアリールオキシ基の例としては、例えばフェノキシ、ナフチルオキシ、これらの基はさらにフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどを置換基として有していてもよい。

炭素数2～20のアシル基の例としては、例えばアセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ベンゾイル、1-ナフトイル、2-ナフトイルがあげられ、これらの基はさらにフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどを置換基として有していてもよい。

式(1)の単量体の好ましい例としては、例えば式(4)、(5)等で示される単量体またはそのスルホン酸が塩である単量体が挙げられる。



(4)



(5)

(式中、X¹、X²は前記と同じ意味を表す。R¹、R²はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していても良

い炭素数 1～10 のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数 6～18 のアリール基、置換基を有していても良い炭素数 6～18 のアリールオキシ基または置換基を有していても良い炭素数 2～20 のアシル基またはフッ素原子を表し、複数ある場合は同一であっても異なっていても良い。A、B はそれぞれ独立に直接結合または連結基を表し、複数ある場合は同一であっても異なっていても良い。e、f はそれぞれ独立に 1～4 の、a は 0～(4-e) の、b は 0～(6-f) の数を表す。)

ここで、 X^1 、 X^2 の具体例、 R^1 、 R^2 、A、B における各基の具体例としては、前記と同じものが挙げられる。

また単量体 (4) の代表例としては、例えば 1, 4-ジクロロベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、1, 4-ジヨードベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジクロロアニソール、2, 5-ジブロモアニソール、2, 5-ジヨードアニソール、2, 5-ジクロロビフェニル、2, 5-ジブロモビフェニル、2, 5-ジヨードビフェニル、2, 5-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジブロモベンゾフェノン、2, 5-ジヨードベンゾフェノン、2, 5-ジクロロジフェニルスルホン、2, 5-ジブロモジクロロジフェニルスルホン、2, 5-ジヨードジクロロジフェニルスルホンなどに、直接、もしくは前述の連結基を介してスルホン酸が置換しているものなどが挙げられる。

単量体 (5) の代表例としては、例えば 1, 4-ジクロロナフタレン、1, 4-ジブロモナフタレン、1, 4-ジヨードナフタレン、1, 5-ジクロロナフタレン、1, 5-ジブロモナフタレン、1, 5-ジヨードナフタレンなどに、直接、もしくは前述の連結基を介してスルホン酸が置換しているものなどが挙げられる。

共重合させる場合に用いるもう一方の単量体 (2) における X^3 、 X^4 は、それぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A \times r^2$ は置換基を有することもある 2 値

の芳香族基を表す。

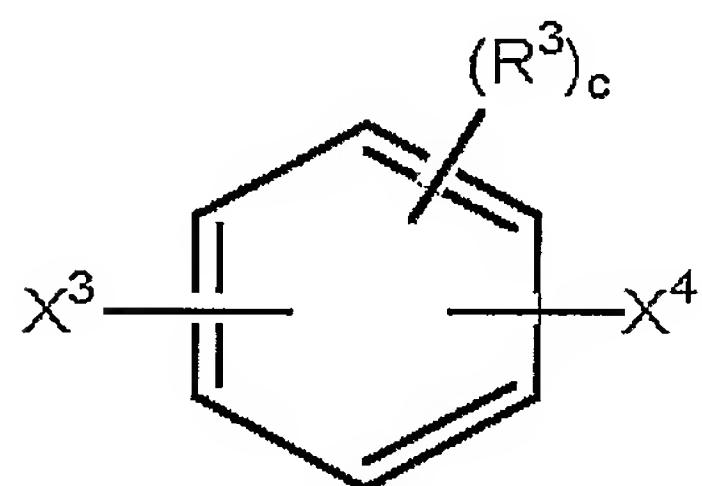
ここで縮合時に脱離する基としては、例えば单量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。好ましい基も同様のものが挙げられる。

また2価の芳香族基としても、例えば单量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。好ましい基も同様のものが挙げられる。

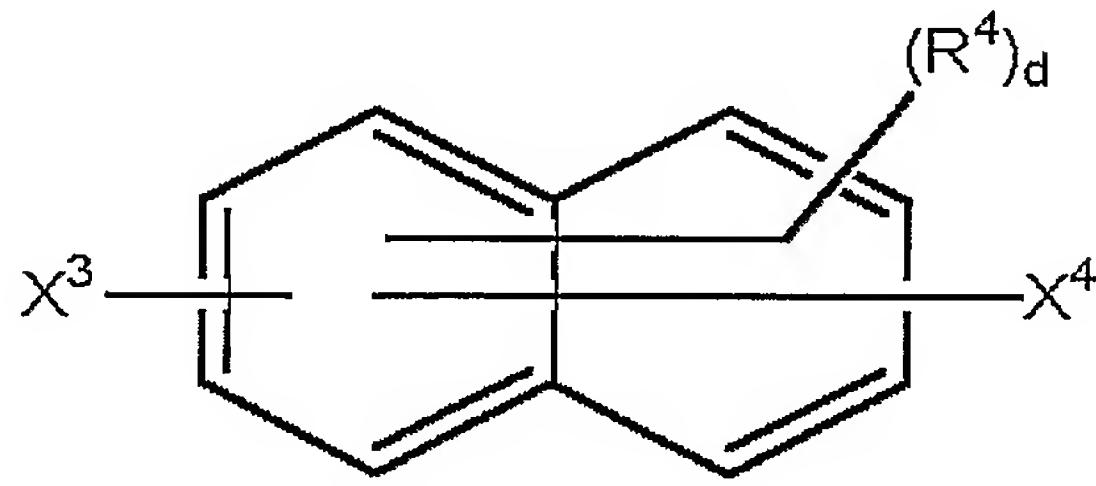
2価の芳香族基が置換基を有する場合の置換基としては、重合反応に関与しない例えば、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数6～18のアリール基、置換基を有していても良い炭素数6～18のアリールオキシ基または置換基を有していても良い炭素数2～20のアシル基、フッ素原子が挙げられる。

ここで、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数6～18のアリール基及び置換基を有していても良い炭素数2～20のアシル基等についても、例えば单量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。

式(2)の单量体の好ましい例としては、例えば式(6)、(7)等で示される单量体が挙げられる。



(6)



(7)

(式中、X³、X⁴は前記と同じ意味を表す。R³、R⁴はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数6～18のアリール基、置換基を有していても良い炭素数2～20のアシル基、フッ素原子が挙げられる。)

8のアリール基、置換基を有していても炭素数6～18のアリールオキシ基または置換基を有していても良い炭素数2～20のアシル基またはフッ素原子を表し、複数ある場合は同一であっても異なっていても良い。c、dは0～4の、dは0～6の数を表す。)

5 ここで、X³、X⁴の具体例、R³、R⁴における各基の具体例としては、前記と同じものが挙げられる。

また単量体(6)の代表例としては、例えば1,4-ジクロロベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジブロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジクロロアニソール、2,5-ジブロモアニソール、2,5-ジヨードアニソール、2,5-ジクロロビフェニル、2,5-ジブロモビフェニル、2,5-ジヨードビフェニル、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジブロモベンゾフェノン、2,5-ジヨードベンゾフェノン、2,5-ジクロロジフェニルスルホン、2,5-ジブロモジフェニルスルホン、2,5-ジヨードジフェニルスルホンなどが挙げられる。

20 単量体(6)の代表例としては、例えば1,4-ジクロロナフタレン、1,4-ジブロモナフタレン、1,4-ジヨードナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、1,5-ジブロモナフタレン、1,5-ジヨードナフタレン、2,6-ジクロロナフタレン、2,6-ジブロモナフタレン、2,6-ジヨードナフタレンなどが挙げられる。

上記のような単量体を重合する時に使用される縮合剤は、本発明で用いられる単量体を縮合させる時、縮合反応を促進する働きをするものである。縮合剤の例としては、例えば遷移金属錯体が挙げられる。

25 上記遷移金属錯体は遷移金属にハロゲンや後述の配位子が配位したものであり、後述の配位子を少なくとも一つ有するものである。遷移金属錯体は市販品でも別途合成したもの何れを用いてもよい。

遷移金属錯体の合成方法は例えば、遷移金属塩や遷移金属酸化物と配位子と

を反応させる方法等の公知の方法が挙げられる。合成した遷移金属錯体は、取り出して使用してもよいし、取り出すことなくインシチュー(*in situ*)で使用してもよい。(この記述も後述のゼロ価のところではだめでしょうか?)

配位子としては例えば、アセテート、アセチルアセトナート、2, 2' - ビピリジル、1, 10 - フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルホスфин、トリトリルホスфин、トリブチルホスфин、トリフェノキシホスфин、1, 2 - ビスジフェニルホスフィノエタン、1, 3 - ビスジフェニルホスフィノプロパンなどが挙げられる。

本発明で縮合剤として用いられる遷移金属錯体としては例えば、ニッケル錯体、パラジウム錯体、白金錯体、銅錯体等が挙げられる。これら遷移金属錯体の中でもゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体のようなゼロ価遷移金属錯体が好ましく用いられ、ゼロ価ニッケル錯体がより好ましく用いられる。

ゼロ価ニッケル錯体としては、例えばビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0)、(エチレン)ビス(トリフェニルホスфин)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスфин)ニッケルなどが挙げられ、中でも、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0)が、安価という観点から好ましく使用される。

ゼロ価パラジウム錯体としては、例えばテトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウム(0)が挙げられる。

これらゼロ価遷移金属錯体は市販品でも別途合成したもの何れを用いてもよい。

ゼロ価遷移金属錯体の合成方法は例えば、遷移金属化合物を亜鉛やマグネシウムなどの還元剤でゼロ価とする方法等の公知の方法が挙げられる。合成したゼロ価遷移金属錯体は、取り出して使用してもよいし、取り出すことなくインシチューで使用してもよい。

還元剤により、遷移金属化合物からゼロ価遷移金属錯体を発生させる場合、

使用される金属化合物としては、通常、2価の遷移金属化合物が用いられ、なかでも2価ニッケル化合物、2価パラジウム化合物が好ましい。2価ニッケル化合物としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセテート、ニッケルアセチルアセトナート、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスфин）、臭化ニッケルビス（トリフェニルホスфин）、ヨウ化ニッケルビス（トリフェニルホスфин）などが挙げられ、2価パラジウム化合物としては塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウムなどが挙げられる。

還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムヒドリドなどが挙げられる。必要に応じて、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム、ヨウ化トリエチルアンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等を併用することもできる。

縮合剤として上記遷移金属錯体を用いる場合、重合体の収率向上の観点から、用いた遷移金属錯体の配位子となりうる化合物を添加することが好ましい。添加する化合物は使用した遷移金属錯体の配位子と同じであっても異なっていてもよい。配位子の例としては、前述と同じ配位子等が挙げられ、汎用性、安価、縮合剤の反応性、重合体の収率の観点からトリフェニルホスфин、2,2'-ビピリジルが好ましい。特に、2,2'-ビピリジルは、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)と組合せると重合体の収率が向上するので、この組合せが好ましく使用される。

縮合剤の使用量は、式(1)および式(2)で示される単量体合計量に対して、0.1モル倍以上である。使用量が過少であると分子量が小さくなる傾向があるので、好ましくは1.5モル倍以上、より好ましくは1.8モル倍以上、より一層好ましくは2.1モル倍以上である。使用量の上限は特に制限はないが、使用量が多くすると後処理が煩雑になる傾向があるために、5.0モル倍以下であることが好ましい。

なお、還元剤を用いて遷移金属化合物からゼロ価遷移金属錯体を合成する場合、生成するゼロ価遷移金属錯体が上記範囲となるように設定すればよく、例えば、遷移金属化合物の量を、式（1）および式（2）で示される単量体合計量に対して、0.01モル倍以上、好ましくは0.03モル倍以上とすればよい。使用量の上限は限定的ではないが、使用量が多すぎると後処理が煩雑になる傾向があるために、1.0モル倍以下であることが好ましい。また、還元剤の使用量は、式（1）および式（2）で示される単量体合計量に対して、例えば、0.5モル倍以上、好ましくは1.0モル倍以上とすればよい。使用量の上限は限定的ではないが、使用量が多すぎると後処理が煩雑になる傾向があるために、10モル倍以下であることが好ましい。

遷移金属錯体またはゼロ価遷移金属錯体を別途合成し、取り出すことなくインシチューで使用する場合、遷移金属錯体またはゼロ価遷移金属錯体が生成した後、後述するように所定の温度にして単量体と混合すればよい。

本発明は、上記のような縮合剤の共存下に上記のような単量体を重合するものであり、縮合剤と単量体とを45°C以上の温度で混合することを特徴とする。（混合するとしました）なお一般的に縮合剤と単量体とを混合した後、縮合反応が進行する。

混合温度が45°C未満、例えば25°Cで混合した後、45°C以上に昇温して反応を続けても高分子量のものは得難く、45°C以上の温度で混合することにより高分子量のものが得られる。混合温度は通常200°C以下であり、好ましくは約50°C以上であり、約100°C以下である。

また縮合剤と単量体とを混合する方法は、一方をもう一方に加える方法であっても、両者を反応容器に同時に加える方法であっても良い。加えるに当っては、いずれか一方を一挙に加えても良いが、発熱を考慮して少量ずつ加えることが好ましいし、溶媒の共存下に加えることも好ましい。

縮合剤と単量体とを混合した後、混合物の温度を通常45°C～200°C程度、好ましくは50°C～100°C程度にし、縮合反応が進行する。反応時間は通常

0. 25～200時間程度である。

二種類以上の単量体を用いる場合、高分子量の共重合体が得られる観点から、使用する全ての単量体を上記温度範囲で混合することが好ましいが、いずれかの単量体の反応性が上記温度範囲以外でも高分子量化が可能であるほど高い場合、反応性の高い単量体と縮合剤とを上記温度範囲以外で混合してもよい。

本発明に使用される溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、ベンゼン、n-ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラリン、デカリン等の脂肪族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル系溶媒、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒などが例示される。

高分子量の高分子化合物を得るために、高分子化合物が十分に溶解していることが望ましいので、高分子化合物に対する良溶媒であるテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン等が好ましい。また、これらの溶媒は2種類以上用いることができる。

溶媒量は、特に限定されないが、あまりにも低濃度では、生成した高分子化合物を回収しにくくなることもあり、また、あまりにも高濃度では、攪拌が困難になることがあることから、溶媒、単量体、縮合剤の合計を100重量%としたとき、好ましくは0.05～40重量%、より好ましくは0.1～25重量%となるような溶媒量が好ましく使用される。

かくして目的とする高分子化合物が生成するが、反応混合物からの取り出しは、通常の方法を適用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてポリマーを析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、

更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いた再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。高分子化合物のカチオン交換も通常の方法を用いることが出来る。また、重合度、ポリマーの構造の解析等は、G P C 測定、N M R 測定などの通常の手段で行うことが出来る。

- 5 本発明の方法によって得られる高分子化合物は、単量体の繰返し単位数の和（式（3）における q と r の和）が300以上であり、耐水性、耐メタノール性などの耐溶剤性に優れ、燃料電池特性にも優れた高分子電解質を与えるという観点から、好ましくはポリスチレン換算の数平均分子量で表すと 5×10^4 以上の高分子である。
- 10 次に、本発明の高分子化合物を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。
- この場合は、本発明の高分子化合物は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。
- 15 具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N, N-ジメチルホルムアミド、DMAc、N-メチル-2-ピロリドン、DMSO等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、
- 20 1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは
- 25 単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がポリマーの溶

解性が高く好ましい。

5 フィルムの厚みは、特に制限はないが $10\sim300\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\sim100\mu\text{m}$ が特に好ましい。 $10\mu\text{m}$ より薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、 $300\mu\text{m}$ より厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

またフィルムの各種物性改良を目的として、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明のブロック共重合体に添加することができる。また、本発明の高分子化合物と他のポリマーを同一溶剤に混合し、キャストするなどの方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

15 また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

20 次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、上記フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または纖維状のカーボンに担持されて用いられているが、本発明においても好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関する公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochim. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

また、本発明の高分子化合物は、固体高分子形燃料電池の触媒層を構成する触媒組成物の一成分であるプロトン伝導材料としても有用である。

このようにして製造された本発明の燃料電池は、燃料として水素ガス、改質水素ガス、メタノール等を用いる各種燃料電池として使用可能である。

15 (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

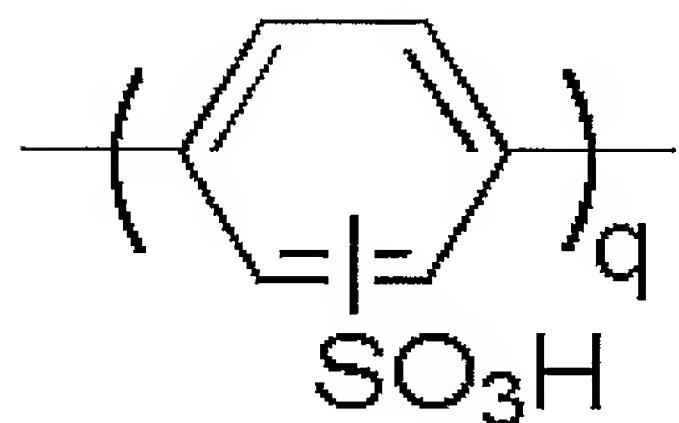
実施例中に記載した分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記条件で測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) である。GPC測定装置 TOSOH社製 HLC-8220カラム Shodex社製 KD-80M+KD-803を接続カラム温度40°C移動相溶媒DMAc (LiBrを10mmol/dm³になるように添加) 溶媒流量0.5mL/min

25 実施例 1

Ar雰囲気下、フラスコに2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを3.84g (14.5mmol)、2, 2'-ビピリジル6.23g (39.

8.8 mmol (1.2.75 eq)、DMSO 70mLを入れ、攪拌下に80°Cまで昇温し、同温度でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 9.97g (36.25 mmol, 2.5 eq)を加えた。次いで、同温度で5時間保温攪拌した。室温まで放冷後、反応液を過剰のメタノールに注ぎ、生じた5 黒色ポリマーをろ過、6 mol/dm³ のHCl水溶液で洗浄し、得られたポリマーを6 mol/dm³ HCl水溶液に分散させ透析膜による透析を行い塩類を除去し、水を減圧留去することにより、ポリパラフェニレンスルホン酸 1.19gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。

10



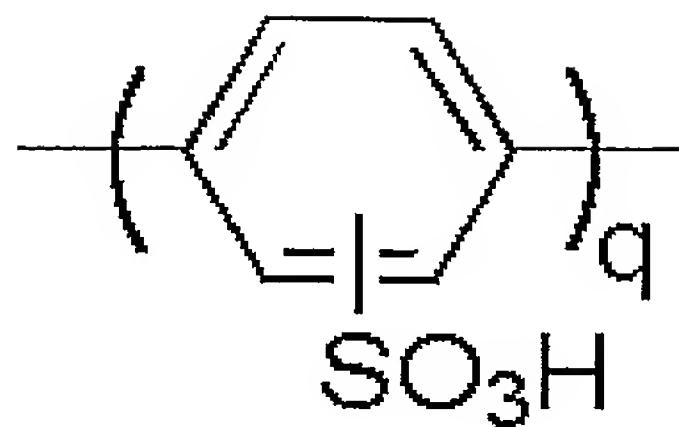
$$M_n = 2.4 \times 10^5 \quad q + r \doteq 1500 \quad (r=0)$$

得られた高分子化合物の製膜性は良好であり、亀裂も無く、耐溶媒性は良好であり、重量減もなかった。

15

実施例 2

実施例1において、昇温を45°Cまで行い、同温度でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を加え、次いで1時間かけて80°Cまで昇温し、その温度で5時間保温攪拌する以外は実施例1に準拠して実施することにより、20 ポリパラフェニレンスルホン酸 1.03gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。



$$M_n = 7.0 \times 10^4 \quad q + r \approx 400 \quad (r = 0)$$

得られた高分子化合物の製膜性は良好であり、亀裂も無く、耐溶媒性は良好であり、重量減もなかった。

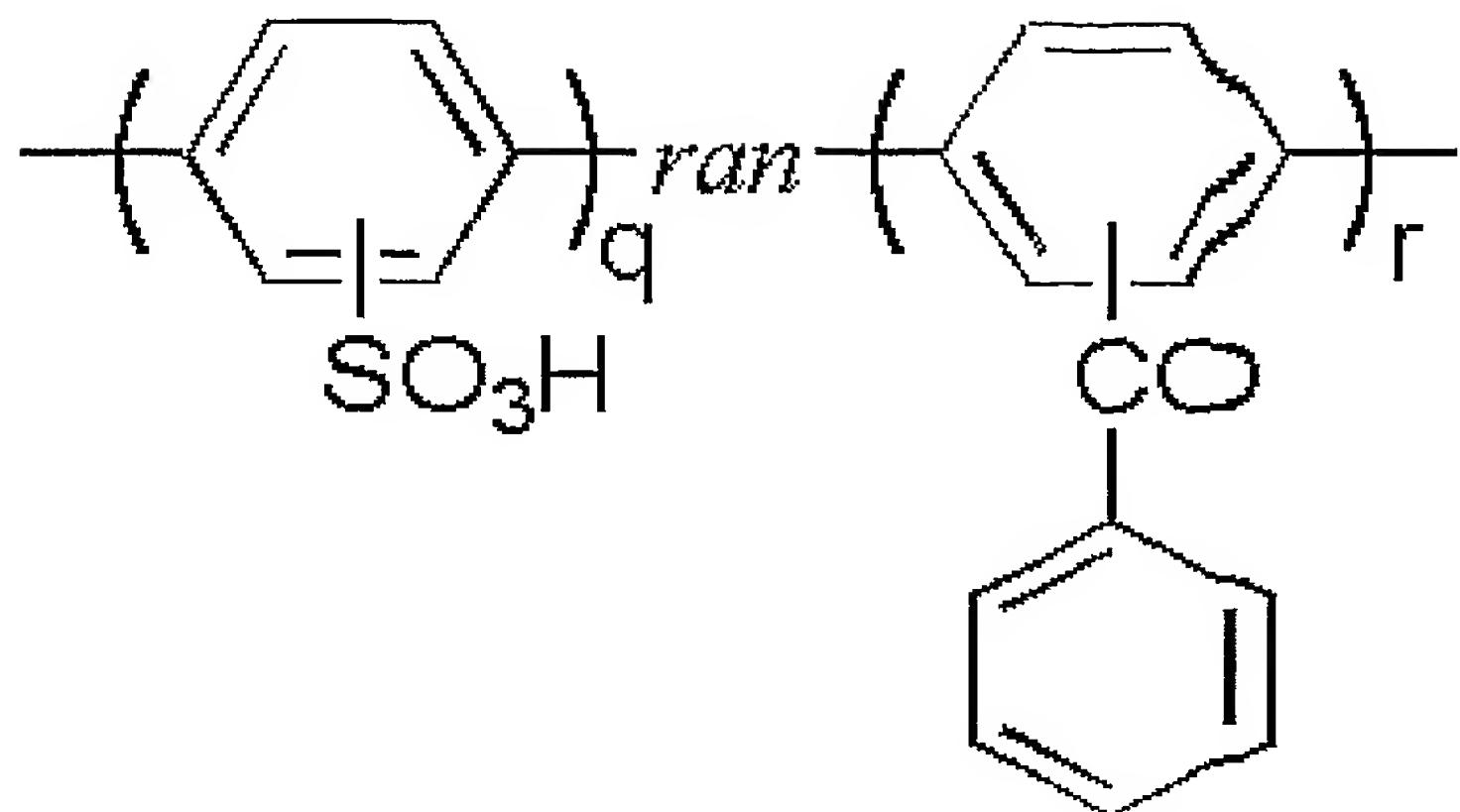
5

実施例 3

実施例 1において、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを 1. 5 0 g (5. 66 mmol)、2, 5-ジクロロベンゾフェノンを 3. 98 g (1 5. 84 mmol)、2, 2'-ビピリジル 9. 72 g (62. 23 mmol)、2. 89 eq) 用い、昇温を 60 °Cまで行い、同温度でビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル (0) 15. 56 g (56. 57 mmol)、2. 63 eq) を加えた後、1 時間かけて 80 °Cまで昇温し、その温度で 6 時間保温攪拌する以外は実施例 1に準拠して反応を行なった。放冷後、反応液を 6 mol/dm³ の HCl 水溶液に加え生成した沈殿を濾過、6 mol/dm³ HCl 水溶液で数回洗浄した後、さらに沸騰水中に分散させて 2 時間攪拌した後に濾過するという洗浄処理を 2 回行い、ポリパラフェニレンスルホン酸 3. 70 gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温 3 時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。

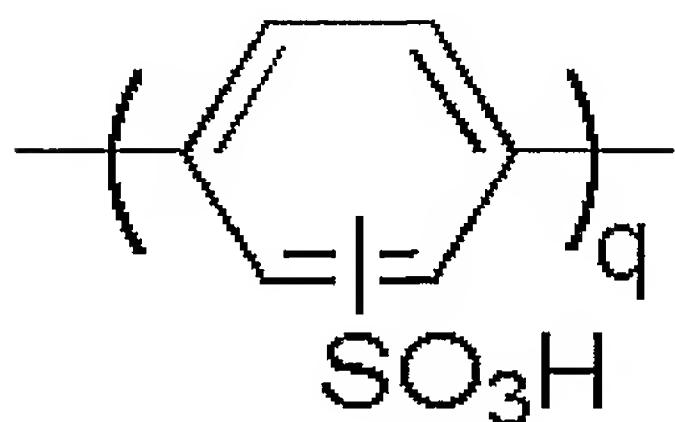
$$M_n = 2.6 \times 10^5 \quad q + r \approx 1500 \quad (q \approx 400, r \approx 1100)$$

得られた高分子化合物の製膜性は良好であり、亀裂も無く、耐溶媒性は良好であり、重量減もなかった。



比較例 1

実施例 1において、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを1. 9
2 g (7. 25 mmol)、2, 2'-ビピリジル3. 12 g (19. 94 m
5 mol、2. 75 eq)、DMSO 30 mLを用い、25°Cでビス(1, 5-
シクロオクタジエン)ニッケル(0) 4. 99 g (18. 13 mmol、2.
5 eq)を加え、次いで1時間かけて80°Cまで昇温し、その温度で5時間保
温攪拌する以外は実施例 1に準拠して実施することにより、ポリパラフェニレ
ンスルホン酸0. 51 gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、
10 保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。



$$M_n = 2.3 \times 10^3 \quad q + r = 1.4 \quad (r = 0)$$

得られた高分子化合物は製膜性、耐溶媒性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

本発明方法によれば、45°C以上という特定の温度で縮合剤と单量体とを混

合させることにより、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤成等に優れる高分子化合物を製造し得る。また得られた高分子化合物は分子量が高いという利点も有する。

請求の範囲

1. 下式（1）で示される单量体を縮合剤の共存下に重合しする单独重合体の
製造方法、

$$5 \quad X^1 - A_r r^1 - X^2 \quad (1)$$

(式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。 $A r^1$ は、置換基として、少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介してスルホン酸もしくはその塩を有する2価の芳香族基を表す。)、

または上式（1）で示される单量体と式（2）

$$10 \quad X^3 - A r^2 - X^4 \quad (2)$$

(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A r^2$ は置換基を有してもよい2価の芳香族基を表す。)で示される单量体とを縮合剤の共存下に共重合する式(3)で示される共重合体の製造方法であって、

$$= (A r^1) q - (A r^2) r \quad (3)$$

15 (式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は前記と同じ意味を表し、qは、正の数を、rは0又は正の数を表し、qとrの和は300以上である。)

前記縮合剤と前記単量体とを45℃以上の温度で混合する高分子化合物の製造方法。

20 2. 縮合剤が、遷移金属錯体である請求項 1 記載の方法。

3. 遷移金属錯体が、ゼロ価遷移金属錯体である請求項 2 記載の方法。

4. ゼロ価遷移金属錯体が、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体から
25 選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

5. ゼロ価ニッケル錯体が、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)

であることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

6. さらに 2, 2'-ビピリジルを共存させることを特徴とする請求項 2 ~ 5 いずれかに記載の方法。

5

7. 請求項 1 ~ 5 のいずれかの方法で製造された高分子化合物。

8. ポリスチレン換算の数平均分子量が 5×10^4 以上の式 (3) で示される共重合体である請求項 7 記載の高分子化合物。

10

9. イオン交換容量が、0.8 m e q / g 以上である請求項 7 または 8 記載の高分子化合物。

10. 請求項 7 ~ 9 記載の高分子化合物を有効成分とする高分子電解質。

15

11. 請求項 10 記載の高分子電解質を用いてなる高分子電解質膜。

12. 請求項 10 記載の高分子電解質を用いる触媒組成物。

20 13. 請求項 11 記載の高分子電解質膜を用いる高分子電解質型燃料電池。

14. 請求項 12 に記載の触媒組成物を用いる高分子電解質型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G61/00, H01B1/06, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/00-61/12, H01B1/06, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-238665 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-11, 13 12, 14
P, A	JP 2004-83637 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 2002-338665 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text & US 2002-177687 A1 & EP 1229063 A2	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-289222 A (Mitsui Chemicals, Inc.) , 04 October, 2002 (04.10.02) , Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G61/00, H01B1/06, H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G61/00-61/12, H01B1/06, H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-238665 A (住友化学工業株式会社) 2003.08.27, 全文 (フ アミリーなし)	1-11, 13
A		12, 14
P, A	JP 2004-83637 A (住友化学工業株式会社) 2004.03.18, 全文 (フ アミリーなし)	1-14
A	JP 2002-338665 A (住友化学工業株式会社) 2002.11.27, 全文 & US 2002-177687 A1 & EP 1229063 A2	1-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

〔〕 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

辰巳 雅夫

4 J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-289222 A (三井化学株式会社) 2002.10.04, 全文 (ファミ リーなし)	1-14